

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 11 of 15

File: DWPI

May 9, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-188478

DERWENT-WEEK: 199803

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating of hard carbon film onto metal - comprises carburising metal, treating with hydrogen plasma and coating hard carbon film

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

NIPPON STEEL CHEM CO

YAWH

NIPPON STEEL CORP

YAWA

PRIORITY-DATA: 1988JP-0275484 (October 31, 1988)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02122075 A	May 9, 1990		006	
JP 2689146 B2	December 10, 1997		005	C23C016/26

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 02122075A	October 31, 1988	1988JP-0275484	
JP 2689146B2	October 31, 1988	1988JP-0275484	
JP 2689146B2		JP 2122075	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C01B 31/02; C23C 8/36; C23C 14/02; C23C 14/06; C23C 16/02; C23C 16/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02122075A

## BASIC-ABSTRACT:

Hard C-film is coated by carburising a metal substrate, hydrogen plasma treating the surface of the substrate, followed by coating with hard C-film.

USE - Good wear resistance, lubricity and corrosion resistance is obtd. for a metal article.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: COATING HARD CARBON FILM METAL COMPRISE CARBURISE METAL TREAT HYDROGEN PLASMA COATING HARD CARBON FILM

DERWENT-CLASS: E36 L02 M13

CPI-CODES: E31-N03; L02-H04; M13-E02;

## CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 15

File: JPAB

May 9, 1990

PUB-NO: JP402122075A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02122075 A

TITLE: COATING METHOD WITH HARD CARBON FILM

PUBN-DATE: May 9, 1990

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OKADA, MORIHIRO

KONO, TAKUMI

SATO, MAKI

FUJIMOTO, KENICHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON STEEL CORP

NIPPON STEEL CHEM CO LTD

APPL-NO: JP63275484

APPL-DATE: October 31, 1988

US-CL-CURRENT: 148/220

INT-CL (IPC): C23C 16/26; C23C 8/36; C23C 14/02; C23C 14/06; C23C 14/32; C23C 16/02

## ABSTRACT:

PURPOSE: To coat a metal substrate with a hard carbon film with high bonding strength by successively subjecting the substrate to carburization and treatment with hydrogen plasma before coating with the hard carbon film.

CONSTITUTION: A metal substrate made of a metal belonging to the group IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA or VIIIA of the periodic table or an alloy thereof is ion-carburized and the surface of the substrate is treated with hydrogen plasma. The substrate is then coated with a hard carbon film contg. 5-30atomic% hydrogen by vapor phase synthesis with a hydrocarbon compd. such as methane as starting material. The metal substrate is coated with the hard carbon film with satisfactory bonding strength and wear resistance, lubricity and corrosion resistance are rendered to the substrate.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&amp;Japio

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

## ⑯ 公開特許公報(A) 平2-122075

⑰ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑱ 公開 平成2年(1990)5月9日

C 23 C 16/26  
8/38  
14/028722-4K  
7371-4K  
8722-4K※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑲ 発明の名称 硬質炭素膜のコーティング方法

⑳ 特 願 昭63-275484

㉑ 出 願 昭63(1988)10月31日

㉒ 発 明 者 岡 田 守 弘 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内㉓ 発 明 者 河 野 巧 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内㉔ 発 明 者 佐 藤 真 樹 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉕ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉖ 出 願 人 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号

㉗ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬質炭素膜のコーティング方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属基材に浸炭処理を施した後、該基材の表面に水素プラズマ処理を施し、その後、硬質炭素膜を被覆することを特徴とする硬質炭素膜のコーティング方法。

(2) 金属基材への浸炭方法が、イオン浸炭法である請求項1に記載された硬質炭素膜のコーティング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属基材に硬質炭素膜をコーティングする方法に関するもので、これにより被対象物に耐摩耗性、潤滑性、耐腐食性等を付与するものである。

〔従来の技術〕

硬質炭素膜は、ダイヤモンドに準ずる硬度を有しかつ耐摩耗性、潤滑性、耐腐食性に優れている

ので、種々の用途が期待されているが、これまで金属基材へ直接被覆させた場合には、その付着力に問題があるために必ずしも根本来の優れた特性が生かされてこなかった。すなわち、例えば、第2回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集93ページ(1987年)に示されている様に、硬質炭素膜は、シリコン、タングステン等の、炭素と共有結合性の高い結合をする金属材料には、直接に硬質炭素膜を被覆して付着力の強いコーティングを形成することが可能であるが、同記の炭素と共有結合を形成しない、ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅥA、ⅦA、ⅧA族に属する金属、あるいはこれらの合金の金属材料を基材とした場合には、直接に硬質炭素膜のコーティングを行う従来の方法では、硬度、耐摩耗性、潤滑性、耐腐食性に優れ、かつ基材への付着力の大きい硬質炭素膜をコーティングすることが困難であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は金属基材上に、付着力の良好な硬質炭素膜をコーティングする方法を新たに開発するこ

## 特開平2-122075(2)

とを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段、作用〕

本発明の要旨とするところは下記のとおりである。

(1) 金属基材に浸炭処理を施した後、該基材の表面に水素プラズマ処理を施し、その後、硬質炭素膜を被覆することを特徴とする硬質炭素膜のコーティング方法。

(2) 金属基材への浸炭方法が、イオン浸炭法である前項1に記載された硬質炭素膜のコーティング方法。

本発明でいう硬質炭素膜とは次のようなものである。元素の構成の主体は炭素であり、天然ダイヤモンドに準ずる硬度を持ち、非晶質で電子線回折像はハローパターンを示す。ラマンスペクトルでは $1580\text{cm}^{-1}$ 付近と $1360\text{cm}^{-1}$ 付近に非晶質特有の広いピークを示す。硬質炭素の薄膜を走査型電子顕微鏡で10,000倍程度に拡大して観察すると、結晶粒界が認められない様で平滑な膜である。硬質炭素は一般に炭化水素化合物を原料とした気相

合成法によって生成され、約40atom%以下の水素を含有している。水素は炭素原子のグングリングボンドの部分に入り、非晶質状態が安定化されかつ高硬度の構造になると考えられている。

適量の水素が存在することで、硬質炭素は天然ダイヤモンドに準ずる高い硬度を示すものと推測される。硬質炭素膜中の水素が多過ぎると軟らかい有機質の膜になる。そのため本発明の硬質炭素膜としては、水素の割合は膜中に35atom%以下、好ましくは5～30atom%のものが適している。

本発明に用いる硬質炭素膜の形成方法としては、被覆の基材への付着性、膜質の均一性、膜表面の平滑性、生産性という点から、特開昭59-174507号公報、特開昭59-174508号公報等に開示されているようなイオン化蒸着法が好ましい。

第1図にイオン化蒸着装置の原理図を示す。被圧下に硬質炭素膜の原料となる炭化水素ガスを導入し、これをグロー放電と赤熱させたフィラメント3によりイオン化させ、電磁石4の広がり磁場でこのイオンを引き出す。電磁石で覆われたこの

部分をイオン源という。引き出されたイオンは負のバイアス電圧がかけられた基材1に向かって加速され、基材に衝突、蒸着する。原料ガスとしては、メタン、エタン、アセチレン、ベンゼン等の容易に気体として導入できる炭化水素を用いれば良いが、中でもメタンが好ましい。水素ガスを前述の原料ガスの希釈ガスとして用いてもさしつかえない。容器内の圧力は、プラズマを発生させてしかもイオンを加速することが必要なため、 $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ から1Torrでよいが、膜質、膜生成速度の点からは $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ から $1 \times 10^{-1}\text{Torr}$ が望ましい。基材の温度としては室温(25℃程度)から600℃とすると良好な薄膜が形成される。その範囲内でも特に室温(25℃程度)から300℃が好ましい範囲である。基材温度が600℃よりも高くなると作成される膜は黒鉛状になりやすく、また、たとえ硬質炭素膜ができても放冷して室温に戻すと、基材と膜との間の親着熱応力が大きいので、その後の使用中に膜が剥離し易くなる。基材とイオン源との間のバイアス電圧は

-50Vから-1500Vとし、中でも-500Vから-1000Vが好ましい範囲である。炭化水素イオンがバイアス電圧により加速されて基材に衝突すると、衝突エネルギーにより衝突したイオンのC-H結合が切れて、水素原子は弾き出されてしまう。この、水素原子が弾き出される量は、衝突するイオンの運動エネルギー即ちバイアス電圧に従っており、バイアス電圧が小さ過ぎると水素が多い有機的な軟らかい膜になりやすく、バイアス電圧が高過ぎると黒鉛状の膜になり、さらには膜の自己スパッタリングが生じ、成膜速度が低下する。イオン風での流速密度は100Gから1000Gの範囲が適当であり、300Gから500Gがより好ましい範囲である。詳細な製造条件は、装置内のガス導入口の配置、イオン源の大きさ、基材の位置などによって変化するので適宜、最適条件を設定することが望ましい。

本発明で対象とする金属基材は、IIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII族に属する金属、あるいはこれらの合金で、炭素との共有結合を形成し難

## 特開平2-122075(3)

く、浸炭可能なもの、すなわちZr、Ta、Mo、Fe、Co、Ti等ならどれでも使用できるが、実用的な観点からは鉄やコバルト等が重要である。

本発明の実施にあたっては、以下の順序で浸炭処理、水素プラズマ処理、硬質炭素膜被覆の操作を行えばよい。まず始めに、対象となる金属基材に浸炭処理を施す、このとき金属基材表面層に浸炭させる炭素の量はできるだけ多い方が良く、金属基材表面には炭素の薄い層が形成されるような状態になることがあるが、このような状態で次の水素プラズマ処理に移行しても差支はない。

本発明で用いる浸炭方法としては、従来から用いられているガス浸炭法、溶融塩中浸炭法等の方法を用いることができる。この他にメタン、エタン等の炭化水素ガスを分解、イオン化した雰囲気の中で、基材を高圧に保った状態で設置することで、基材に浸炭をさせると同時に、基材表面にも炭素の薄層を形成させるイオン浸炭法が利用される。後工程の炭素硬質膜形成時の膜付着性の観点からは、イオン浸炭法が、基材への多量の浸

炭と基材表面炭素硬質膜形成が可能であり、浸炭した炭素と、表面膜の炭素との結合性が優れており、付着力の強い硬質炭素膜のコーティングをするためには、イオン浸炭法の適用が望ましい。

次に、この様に浸炭処理を施した金属基材に水素プラズマ処理を施す。本発明で行う水素プラズマ処理とは、特公昭62-120号公報に記載されているようなプラズマCVD装置や特開昭59-174507号公報に開示されているプラズマPVD装置により生成した水素プラズマ中に、基材を放置する方法と、特開昭61-122197号公報に見られるようなイオンビーム装置やイオンインプランテーション装置等により水素プラズマ種を照射する方法などである。本質的には、水素分子の分解で生成される水素原子、水素イオンを、熱や電磁場により高速度で基材に衝突させることができればどのような方法でも良い。

この後、前述の硬質炭素膜の形成処理を行う。これら一連の浸炭、水素プラズマ処理、硬質炭素膜形成の処理においては、途中で大気雰囲気にな

らずと、表面に、酸素等のガスを吸着し、硬質炭素膜の付着性が低下するので、真空中で連続処理することが望ましい。

本発明の方法において、付着力の強い硬質炭素膜がコーティングできるメカニズムについては必ずしも明らかではないが、次の様に考えられる。すなわち、最初に基材に浸炭処理を行い、基材表面層に炭素の多い層を形成することで、基材に浸炭された炭素と表面にコーティングされている硬質炭素膜の炭素との間に強固な結合ができるものと考えられる。基材に浸炭処理を施しておかない場合には、基材と硬質炭素膜との界面では、金属基材と炭素の結合しか存在しないと考えられ、一般に金属材料と炭素とは強固な結合をつくらないうために、この方法では付着力のすぐれた膜が得られない。さらには、本発明ではあらかじめ水素プラズマ処理を施すことで、表面層を活性化しておくことで、硬質炭素膜と炭素層との付着性が向上するものと考えられる。

〔実施例〕

## 実施例1

表面を鏡面仕上げ加工した厚み5mmの純鉄(99.99%)板に、試料表面のガスの表面平衡炭素濃度0.9%、浸炭温度930℃、浸炭時間1時間の条件でメタンガスによるガス浸炭を行った。この結果表面から約1mmの深さにわたって純鉄中へ浸炭がすすんでいることが、試料断面を電子線プローブマイクログラフで分析することにより確認された。

次にこの試料表面に水素ガスを原料として気圧 $1 \times 10^{-2}$ Torr、基材バイアス電圧-1000V、基材温度300℃、イオン電流2mA/cm<sup>2</sup>の条件で30分間水素プラズマ照射した。その後さらにイオン化蒸着法により、メタンガスを原料として気圧 $1 \times 10^{-4}$ Torr、基材バイアス電圧-800V、基材温度300℃、イオン電流2mA/cm<sup>2</sup>の条件で60分間蒸着した結果、表面が基材表面と等しく滑らかで、かつ顕微鏡のない約1mm厚の硬質炭素膜が一様にコーティングできた。この膜の水素含有量は26.0at%であり、電子線回折像はハローパ

## 特開平2-122075(4)

ターンを示した。ラマンスペクトルでは $1580\text{cm}^{-1}$ 付近と $1360\text{cm}^{-1}$ 付近に広いピークを示した。このコーティングされた試料表面を9Hの鉛筆で引っ掻いても膜の剝離や傷が生じなかった。同じくステンレス製のピンセットで引っ掻くと、溝ができた。これは基材の鉄が塑性変形をして溝状にへこんだため、この場合でも硬質炭素膜の剝離は見られなかった。

## 実施例2

厚み5mmの純鉄(99.99%)板の鏡面仕上げ面に、イオン浸炭法により、メタンガスを原料として気圧 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 、基材バイアス電圧-1000V、基材温度700℃、イオン電流2mA/cm<sup>2</sup>、の条件で10分間蒸着し、浸炭を行った。この結果浸炭と同時に約0.08μm厚の黒鉛膜が基材の表面に析出した。基材温度が高いために、界面から約0.5mmの深さにわたって純鉄中へ浸炭がすすんでいることが、試料断面を電子線プローブマイクロアナライザーで分析することにより確認された。

次にこの試料面に水素ガスを原料として気圧1

$\times 10^{-3}\text{Torr}$ 、基材バイアス電圧-1000V、基材温度300℃、イオン電流2mA/cm<sup>2</sup>、の条件で60分間水素プラズマ照射した。その結果ラマン散乱分光により表面炭素が硬質炭素に改質されていることが判り、さらに<sup>15</sup>N共鳴核反応法により表面から約0.05μmの深さにわたって水素が8~2atom%存在していることが確認された。

その後さらにイオン化蒸着法により、メタンガスを原料として気圧 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 、基材バイアス電圧-800V、基材温度300℃、イオン電流2mA/cm<sup>2</sup>、の条件で60分間硬質炭素膜をコーティングした。この膜の水素含有量は2.7atom%であり、電子線回折像はハローパターンを示した。ラマンスペクトルでは $1580\text{cm}^{-1}$ 付近と $1360\text{cm}^{-1}$ 付近に広いピークを示した。

この試料は、表面が基材表面と等しく滑らかで、かつ一様にコーティングされていた。この表面を9Hの鉛筆で引っ掻いても膜の剝離や傷が生じなかった。同じくステンレス製のピンセットで引っ掻くと、溝ができた。これは基材の鉄が塑性変形

をして溝状にへこんだため、この場合でも硬質炭素膜の剝離は認められなかった。

## 実施例3

厚み6mmのコバルト(99.99%)板の鏡面仕上げ面に、イオン浸炭法により、メタンガスを原料として気圧 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 、基材バイアス電圧-1000V、基材温度800℃、イオン電流3mA/cm<sup>2</sup>、の条件で10分間蒸着し、浸炭を行った。この結果浸炭と同時に約0.09μm厚の黒鉛膜が基材の表面に析出した。基材温度が高いために、界面から約0.6mmの深さにわたってコバルト中へ浸炭がすすんでいることが、試料断面を電子線プローブマイクロアナライザーで分析することにより確認された。

次にこの試料面に水素ガスを原料として気圧 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 、基材バイアス電圧-1000V、基材温度300℃、イオン電流3mA/cm<sup>2</sup>、の条件で60分間水素プラズマ照射した。その結果ラマン散乱分光により表面炭素が硬質炭素に改質されていることが判り、さらに<sup>15</sup>N共鳴核反応法により表面

から約0.05μmの深さにわたって水素が7~2atom%存在していることが確認された。

その後さらにイオン化蒸着法により、メタンガスを原料として気圧 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 、基材バイアス電圧-800V、基材温度300℃、イオン電流3mA/cm<sup>2</sup>、の条件で60分間硬質炭素膜をコーティングした。この膜の水素含有量は2.6atom%であり、電子線回折像はハローパターンを示した。ラマンスペクトルでは $1580\text{cm}^{-1}$ 付近と $1360\text{cm}^{-1}$ 付近に広いピークを示した。

この試料は、表面が基材表面と等しく滑らかで、かつ一様にコーティングされていた。この表面を9Hの鉛筆で引っ掻いても膜の剝離や傷が生じなかった。同じくステンレス製のピンセットで引っ掻くと、溝ができた。これは基材のコバルトが塑性変形をして溝状にへこんだため、この場合でも硬質炭素膜の剝離は認められなかった。

## 実施例4

厚み10mmの鉄-12%コバルト-15%モリブデン合金板の鏡面仕上げ面に、イオン浸炭法に

## 特開平2-122075(5)

より、メタンガスを原料として気圧  $1 \times 10^{-4}$  Torr、基材バイアス電圧  $-1000$  V、基材温度  $700^\circ\text{C}$ 、イオン電流  $2 \text{ mA/cm}^2$  の条件で  $10$  分間蒸着し、浸炭を行った。この結果浸炭と同時に約  $0.08 \mu\text{m}$  厚の黒鉛膜が基材の表面に析出した。基材温度が高いために、界面から約  $0.6 \mu\text{m}$  の深さにわたって合金中へ浸炭がすすんでいることが、試料断面を電子撮プローブマイクロアナライザーで分析することにより確認された。

次にこの試料面に水素ガスを原料として気圧  $1 \times 10^{-4}$  Torr、基材バイアス電圧  $-1000$  V、基材温度  $300^\circ\text{C}$ 、イオン電流  $3 \text{ mA/cm}^2$  の条件で  $60$  分間水素プラズマ照射した。その結果ラマン散乱分光により表面炭素が硬質炭素に改質されていることが判り、さらに  $^{15}\text{N}$  共鳴核反応法により表面から約  $0.05 \mu\text{m}$  の深さにわたって水素が  $8 \sim 2 \text{ at}\%$  存在していることが確認された。

その後さらにイオン化蒸着法により、メタンガスを原料とした気圧  $1 \times 10^{-4}$  Torr、基材バイアス電圧  $-800$  V、基材温度  $300^\circ\text{C}$ 、イオン電

流  $3 \text{ mA/cm}^2$  の条件で  $60$  分間硬質炭素膜をコーティングした。この膜の水素含有量は  $2.6 \text{ at}\%$  であり、電子線回折像はハローパターンを示した。ラマンスペクトルでは  $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近と  $1360 \text{ cm}^{-1}$  付近に広いピークを示した。

この試料は、表面が基材表面と等しく滑らかで、かつ一様にコーティングされていた。この表面を  $9 \text{ H}$  の鉛筆で引っ掻いても膜の剥離や傷が生じなかった。同じくジルコニアセラミックス製のピンセットで引っかくと、滑ができた。これは基材の合金が塑性変形をして潰状にへこんだため、この場合でも硬質炭素膜の剥離は認められなかった。

なお、実施例 1、2、3 及び 4 において、浸炭及び水素プラズマ処理を施さなかった場合はいずれの膜も剥離した。

## 〔発明の効果〕

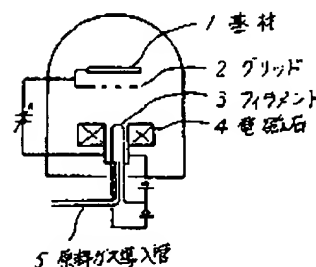
本発明により、潤滑性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた硬質炭素膜を、これまで直接コーティングすることが困難であった鉄、コバルトあるいはこれらの合金等の様々な材質の金属材料に、強い付

着力でコーティングすることができるようになり、潤滑性コーティングや耐摩耗用コーティングとしての用途が拓けた。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はイオン化蒸着装置の原理図である。1は基材、2はグリッド、3はフィラメント、4は電磁石、5は原料ガス導入管である。

## 第 1 図



特許出願人 新日本製鐵株式会社外 名  
代理人 大 関 和 夫

特開平2-122075(6)

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

C 23 C 14/06  
14/32  
16/02

8722-4K  
8520-4K  
8722-4K

⑥発明者 藤本 研一 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内